Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über die

Einwirkung von o-Methoxy-Benzaldehyd auf Chinolinbasen und α-Methyl-Indol.

Einige Salze des Diphenyl-Pyridyl-Trimethylens und α-Stilbazolins.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Freitag, den 2. Juni, vormittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Richard Mertsching

aus Hoyerswerda O./L.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Carl Jaschke,**

Herr Cand. phil. **Paul Engler.**

Breslau 1905

Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich)

Gedruckt
mit Genehmigung der philosophischen Fakultät.

Referent: **Prof. Dr. Gadamer.**

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1904 und im Wintersemester 1904/05 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. Ladenburg

für die vielseitige Anregung und Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn

Privatdozenten Dr. W. Herz

danke ich für die mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich Herrn

Prof. Dr. F. Frech

verpflichtet, dessen außerordentliches Wohlwollen mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben wird.

Ebenso spreche ich den Herren

Dr. Loeffler

und

Dr. Wysogorski

für das Interesse, das sie mir stets bewiesen, sowie für ihre Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen wärmsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0142

Ein Vergleich zwischen dem unvollkommenen Zustand der Naturerkenntnis zu Beginn des 19. Jahrhunderts und der glänzenden Höhe naturwissenschaftlicher Forschung in unserer Zeit lehrt uns, welche erstaunlichen Fortschritte gerade diese Wissenschaft innerhalb des verflossenen Jahrhunderts gemacht hat.

Aber wenn wir jetzt von einem „naturwissenschaftlichen Zeitalter" reden, so hat dies nicht allein seinen Grund in den theoretischen Fortschritten bei der Erklärung vieler, früher rätselhafter Naturerscheinungen, sondern vor allem in ihrer praktischen Verwertung in der Industrie, Technik u. s. w.

Unser ganzes modernes Kulturleben hat dadurch ein neues Gepräge erhalten und jeder Zweig der Naturwissenschaft darf sich rühmen, hierzu beigetragen zu haben.

So hat uns die Chemie, die Hand in Hand mit ihrer Schwesterwissenschaft, der Physik besonders in den letzten Jahrzehnten einen nie geahnten Aufschwung genommen hat, mit einer Fülle neuer, wichtiger Stoffe bekannt gemacht, die zum Teil die größte praktische Bedeutung in den verschiedenen Lebensgebieten gewonnen haben.

Gänzlich neue, prächtige Farbstoffe oder solche wie der Indigo, zu deren Gewinnung man früher gewisse Pflanzen anbauen mußte, ferner Heilmittel von segensreicher Wirkung, ja selbst wichtige Bestandteile unserer Nahrungsmittel werden jetzt auf chemischem Wege in kurzer Zeit mit Hilfe der organischen Synthese hergestellt.

Der Begriff der organischen Synthese hat im Laufe der Zeit eine Erweiterung erfahren. Während man früher unter „Synthese“ nur den direkten Aufbau chemischer Verbindungen aus ihren Elementen verstand, rechnet man jetzt alle diejenigen Bildungsweisen organischer Substanzen dazu, bei welchen Kohlenstoffatome zweier oder mehrerer Moleküle verschiedener Körper mit einander verknüpft werden.

Noch zu Beginn des 19. Jahrhunderts schieden die Chemiker streng die anorganischen oder im Mineralreich vorkommenden von den organischen Verbindungen, welche in dem Organismus der Pflanze und des Tieres gebildet werden. Das vergebliche Bemühen, die letzteren synthetisch aus den Elementen darzustellen, führte zu dem Glauben, daß die Elemente in den belebten Körpern anderen Gesetzen unterworfen seien als in der leblosen Natur, und daß organische Substanzen nur unter dem Einfluß einer besonderen „Lebenskraft“ („vis vitalis“) zustande kämen.

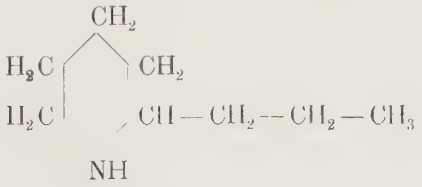
Diese Ansicht wurde jedoch prinzipiell widerlegt, als es Wöhler im Jahre 1828 gelang, den Harnstoff, eines der wichtigsten Stoffwechselprodukte des menschlichen und tierischen Organismus aus seinen Elementen künstlich darzustellen.

Die Kluft zwischen der organischen und anorganischen Natur war somit überbrückt und die Chemiker begannen, wenn auch erst allmählich, mit der organischen Synthese vertraut zu werden. Zwar hielten viele noch in den 40er Jahren des vorigen Jahrhunderts mit Gerhardt an der Ansicht fest, daß die chemischen Kräfte nur zerstörend wirken und definierten mit Berzelius die organischen Substanzen als solche, welche durch die Lebenskraft gebildet wurden, aber die bahnbrechenden Arbeiten Kolbe's, Berthelots, Franklands, Wurtz's, Graebe's u. a. Forscher in der Mitte des vorigen Jahrhunderts zeigten bald, daß solche Anschauungen nicht länger haltbar waren. Der Wert der organischen Synthese

beruht jedoch nicht allein darauf, daß sie uns mit neuen, zum Teil technisch sehr wertvollen Produkten bekannt macht, sondern sie ist auch ein Prüfstein für die Richtigkeit unserer Auffassung über die chemische Konstitution oder den inneren Bau der Moleküle, welche die verschiedenen Körper zusammensetzen. Einen glänzenden Beweis hierfür liefert uns die Synthese des Coniins, des ersten Alkaloïds, dessen Aufbau aus den Elementen Ladenburg[1]) im Jahre 1886 gelang.

Hoffmann hatte im Jahre 1881 die richtige Zusammensetzung des Coniins ermittelt, aber erst Ladenburg erkannte dasselbe als Propylpiperidin.

Ausgehend vom α-Allylpyridin, das er durch Einwirkung von Paraldehyd auf α-Picolin im Einschmelzrohr gewann, gelang es ihm durch Reduktion mit Natrium und Alkohol ein α-Normalpropylpiperidin herzustellen, das sich als identisch mit dem inaktiven Coniin erwies.



Letzteres führte er durch fraktionierte Krystallisation des rechtsweinsauren Salzes in das Rechts-Coniin über, das vollständig mit dem in der Natur vorkommenden Coniin, dem giftigen Prinzip des Schierlings übereinstimmte. Dieser berühmten Synthese sind nun schon eine ganze Reihe anderer gefolgt (ich erinnere besonders an die Synthese der Tropinbasen durch R. Willstätter[2]), welche in das bis dahin ziemlich unerforschte Gebiet der Pflanzenalkaloïde eine gewisse Übersicht brachten.

---

[1]) Ber. 22, 1403.

[2]) Ann. 317, 267—374. 326, 1—42.

Interessant ist nun der einfache Zusammenhang einer ganzen Reihe dieser äußerst komplizierten Gebilde mit den Pyridin- bezw. Chinolinbasen, jenen stickstoffhaltigen Verbindungen des Steinkohlenteers. Hierauf hingewiesen zu haben ist neben andern Forschern in erster Linie das Verdienst A. W. v. Hoffmanns. Gerhardt[1]) fand bei der Destillation des Cinchonins, eines in der Chinarinde von Pelletier u. Caventou[2]) aufgefundenen Alkaloïds mit Kali, eine Base die in ihren physikalischen Eigenschaften eine auffällige Ähnlichkeit mit dem im Jahre 1834 von Runge[3]) im Steinkohlenteer aufgefundenen Leukol besaß. Er nannte sie Chinoleïn, später Chinolin.

Da auch die prozentuale Zusammensetzung beider Körper nahezu übereinstimmte, kam Hoffmann auf den Gedanken, daß beide Körper identisch seien.

Diese Annahme stimmte zunächst jedoch nicht mit dem Verhalten beider Verbindungen gegen Chromsäure überein.

Während sich das Leukol mit Chromsäure zu einem dunklen, harzigen Öle oxydierte, lieferte das Chinolin mit Chromsäurelösung einen schön krystallisierten, orangegelben Niederschlag.

Spätere Untersuchungen von Hoffmann[4]) haben jedoch die Identität des Leukols mit dem Chinolin außer Zweifel gesetzt, indem er nachwies, daß obige Verschiedenheiten durch Verunreinigungen mit anderen Basen verursacht waren. Eine Anzahl anderer Arbeiten (Butlerow u. Wischnegradsky)[5]) zeigten nun bald, daß auch alle übrigen Alkaloïde der Chinarinde in ihren Spaltungsprodukten das Chinolin oder seine Homologen enthalten,

[1]) Ann. 42, 310. 44, 279.

[2]) Ann. ch. (2) 15, 291, 237.

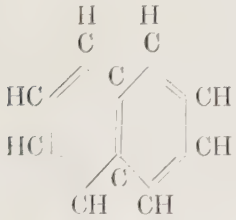
[3]) Pogg. Ann. 31, 65 u. 213. 32, 308 u. 328.

[4]) Ann. 53, 427.

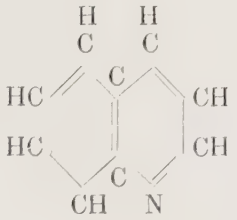
[5]) Ber. 11, 1254. 12, 2054.

während andere Alkaloïde wie z. B. Piperin,[1]) Nicotin[2]) und Sparteïn[3]) wieder vorzugsweise Pyridinderivate lieferten. Jedenfalls stand somit die überraschende Tatsache fest, daß diese Pflanzenalkaloïde mit jenen Teerbasen in enger Beziehung stehen.

Über die Konstitution des Chinolins hat zuerst Körner im Jahre 1869 eine bestimmte Ansicht ausgesprochen. Nach ihm steht das Chinolin zum Benzol in demselben Verhältnis, wie das Pyridin zum Naphtalin; es ist mithin als ein Naphtalin aufzufassen, in dem eine der CH Gruppen in α-Stellung durch ein Stickstoffatom ersetzt ist.



Naphtalin.



Chinolin.

Die für das Chinolin von Körner angegebene Konstitutionsformel fand ihre Bestätigung durch die verschiedenen Synthesen dieser Base. Die erste Chinolinsynthese, welche im Jahre 1879 von Königs[4]) ausgeführt wurde, ist der Darstellung des Naphtalins aus Phenylbutylen nach Aronheim[5]) analog. Königs erhielt Chinolin beim Überleiten der Dämpfe von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd nach der Gleichung:

---

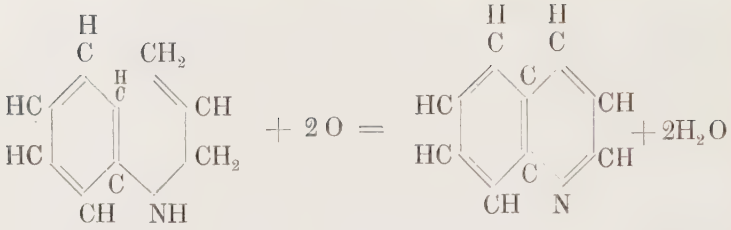
[1]) Anderson. Ann. 75, 82. 84, 347.

[2]) Pinner. Ber. 26, 292. 27, 1053.

[3]) C. Ahrens. Ber. 26, 3035. 30, 195.

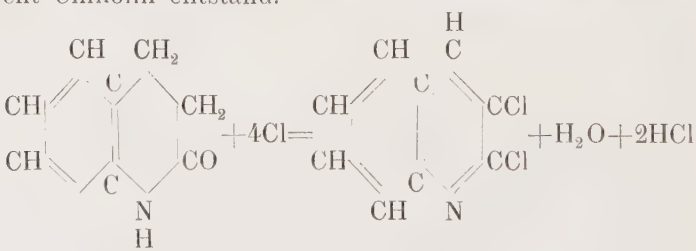
[4]) Ber. 12, 453.

[5]) Ber. 6, 47.

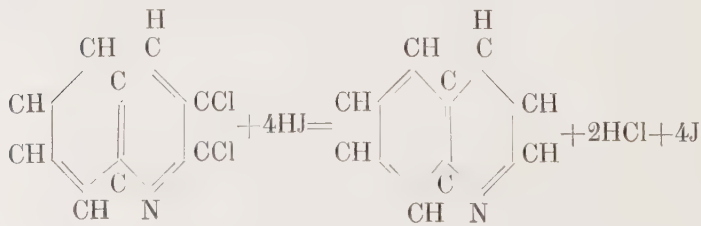


Allylanilin. Chinolin.

Gewann schon durch diese Synthese die Körner'sche Chinolinformel an Wahrscheinlichkeit, so war an ihrer Richtigkeit kaum noch zu zweifeln, als es Baeyer[1]) in demselben Jahre glückte, das Hydrocarbostyril, das innere Anhydrid der o-Amidohydrozimmtsäure, in das Chinolin zu verwandeln. Nachdem Baeyer einige Minuten das Hydrocarbostyril auf dem Ölbade mit Phosphorpentachlorid erhitzt hatte, beobachtete er bei der Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf ein Öl, das in der Vorlage sofort erstarrte. Es hatte sich Dichlorchinolin gebildet aus dem durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure leicht Chinolin entstand.



Hydrocarbostyril. αβ-Dichlorchinolin.



[1]) Ber. 12, 460, 1320.

Sehr gering war die Ausbeute an Chinolin, welche Königs[1]) bei der trockenen Destillation von Akroleïnanilin erhielt. Bei seinem Bestreben, diese Methode zu verbessern fand er, wohl durch die Arbeiten Graebes[2]) über das Alizarinblau angeregt, daß die Ausbeute etwas gesteigert wurde, wenn er statt des fertigen Akroleïn's ein Gemisch von Glycerin, Schwefelsäure und Anilin oder Nitrobenzol auf 180—190° erhitzte.

Skraup[3]) war es vorbehalten, diese Methode zu einer ausgezeichneten Chinolinsynthese auszubauen, die in einfacher und ergiebiger Weise nicht nur das Chinolin selbst, sondern auch eine große Zahl seiner Abkömmlinge darzustellen ermöglicht. Er erhitzte nicht wie Königs entweder Anilin oder Nitrobenzol, sondern beide zusammen mit Glycerin und Schwefelsäure und gelangte so zu einer Ausbeute von ca. 60 % Chinolin.

Der Mechanismus der Skraup'schen Synthese[4]) ist wahrscheinlich so aufzufassen, daß zunächst aus dem Glycerin durch den Wasser entziehenden Einfluß der Schwefelsäure Akroleïn entsteht, welches sich dann mit dem Anilin zu Akroleïnanilin vereinigt. Das so entstandene Kondensationsprodukt wird alsdann von einem Teil des Nitrobenzols oxydiert, und es findet unter Wasserabspaltung die Schließung des Ringes statt.

I. $CH_2OH-CHOH-CH_2OH = CH_2=CH-CHO + 2\,H_2O$.

Glycerin. Akroleïn.

II. $C_6H_5NH_2 + OCH-CH=CH_2 = C_6H_5N=CH=CH_2 + H_2O$.

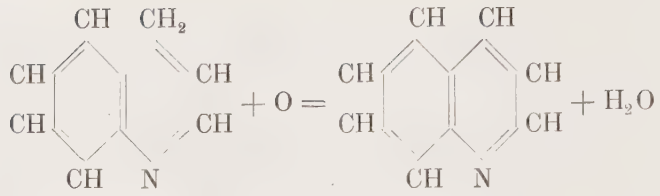
Akroleïnanilin.

[1]) Ber. 13, 911.

[2]) Ber. 12, 1416. Ann. 201, 333.

[3]) M. 1, 316. 2, 141.

[4]) Ladenburg's Handwb. II. 536.



Akroleïnanilin. Chinolin.

Daß hierbei das Nitrobenzol als Sauerstoff abgebendes Mittel und nicht wie man ursprünglich glaubte an der Bildung des Benzolkernes im Chinolin beteiligt ist, wurde von Knippel[1]) nachgewiesen, welcher zeigte, daß es sich vorteilhaft durch die Nitrophenole. Pikrinsäure oder Arsensäure ersetzen läßt.

In der Absicht, durch den Ersatz des Glycerins durch andere mehrwertige Alkohole die Skraup'sche Chinolinsynthese zu verallgemeinern, kondensierten i. J. 1881 Doebner u. v. Miller[2]) ein Gemisch von Anilin, Glycol und Nitrobenzol mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die hierbei erhaltene Base wurde durch die Untersuchung ihres sehr charakteristischen Platinsalzes als α-Methyl-Chinolin (Chinaldin) erkannt.

Jakobson u. Reimer[3]) stellten später fest, daß auch diese Verbindung ebenso wie das Chinolin, ein Bestandteil des Steinkohlenteers ist. Sie erhielten bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf das Teerchinolin das „Chinolingelb" und wiesen nach, daß die diesem Körper zu Grunde liegende Base mit dem synthetisch dargestellten α-Methyl-Chinolin identisch ist.

Bei ihren weiteren Untersuchungen zur Aufklärung obiger Reaktion fanden Doebner u. v. Miller,[4]) daß das

[1]) Ber. 29, 703.
[2]) Ber. 14, 2812.
[3]) Ber. 16, 1082.
[4]) Ber. 14, 2812. 16, 2465. 25, 2072.

Glycol hierbei vorteilhaft durch Acetaldehyd vertreten werden könnte und daß selbst der Zusatz von Nitrobenzol überflüssig wäre, indem der zur Reaktion nötige Sauerstoff vom Acetaldehyd geliefert würde. So ergab sich schließlich als beste Darstellungsmethode für Chinaldin, wenn sie ein Gemisch von Paraldehyd, Anilin und konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmten, der Verlauf dieser Reaktion ist wahrscheinlich analog der Skraup'schen Synthese zu erklären. Zwei Moleküle Acetaldehyd vereinigen sich unter dem Wasser entziehenden Einfluß der konzentrierten Salzsäure zu dem ungesättigten Crotonaldehyd, dieser verbindet sich mit dem Anilin zu Crotonanilin, welches schließlich unter Aboxydation zweier Wasserstoffatome Chinaldin liefert.

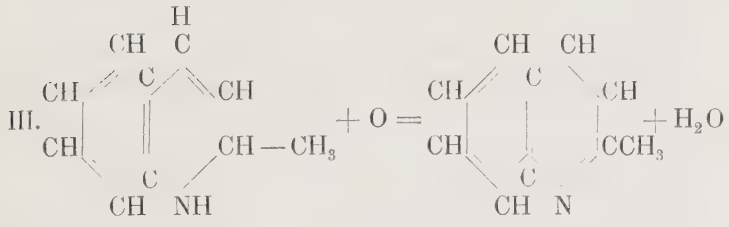
I. $2\,CH_3 - CHO = CH_3CH = CH - CHO + H_2O$

Acetaldehyd. Crotonaldehyd.

II. $C_6H_5NH_2 + CHO - CH = CH - CH_3 =$
$C_6H_5N = CH - CH = CH - CH_3 + H_2O.$

Crotonylenanilin.

III.



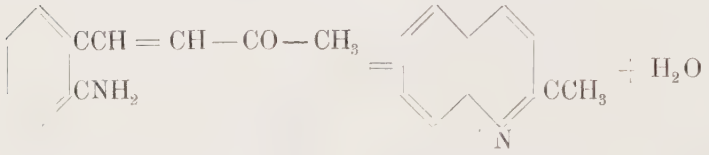
Chinaldin.

Auch diese Synthese kann ebenso wie die von Skraup in der mannigfaltigsten Weise variiert werden. So liefern die verschieden substituierten Aniline die im Benzolkern entsprechend substituierten Chinolinderivate. Analog geben alle diejenigen Aldehyde, welche die Gruppe $-CH_2-CH=O$ enthalten[1]) die verschiedenen im Pyridinkern

[1]) Ber. 18, 3360.

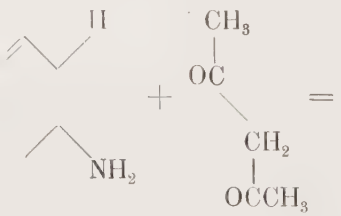
alkylierten Chinoline. Ebenso hat sich gezeigt, daß Gemische zweier verschiedener Aldehyde oder eines Aldehyds und eines Ketons mehrfach Alkylierte Chinoline liefern.[1])

Zur Aufklärung der Konstitution des Chinaldins war die Arbeit von Drewsen[2]) besonders geeignet. Derselbe erhielt durch Reduktion des von ihm dargestellten o-Nitrobenzylidenacetons das o-Amidozimmtsäure-Methylketon, welches durch Wasserabspaltung ein Methylchinolin bildete, in dem sich die Methylgruppe zum Stickstoff offenbar in der α-Stellung befand, und das sich identisch mit dem Chinaldin erwies.



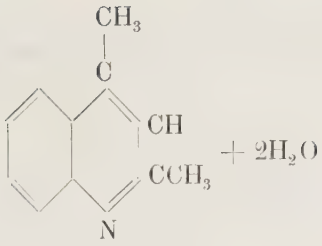
Von den übrigen zahlreichen Chinolinsynthesen sei hier nur noch die Methode von Combes[3]) erwähnt, nach welcher bei der Kondensation von Anilin mit β-Dicarbonylverbindungen z. B. mit β-Ketosäuren, β-Diketonen, β-Dicarbonsäureestern u. a. Chinolinderivate entstehen.

So entsteht aus Anilin und Acetylaceton α γ-Dimethylchinolin nach folgender Gleichung:



[1]) Ber. 20, 1908. J. pr. (2.) 33, 393.

[2] Ber. 16, 1953.



Bei niedrigerer Temperatur spaltet sich zunächst ein Molekül Wasser ab und es bildet sich das Anilid.

$$C_6\,H_5\,N = C\begin{matrix}\diagup CH_2 \cdot COCH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

das dann bei höherer Temperatur oder beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Ringschluß das zweite Molekül Wasser abspaltet. Auch diese Methode läßt sich verallgemeinern, indem man einerseits die verschiedensten β-Dicarbonylverbindungen, andererseits auch homologe oder substituierte Aniline verwenden kann.

In letzter Zeit nahmen durch die Arbeiten von A. Schmidt,[1]) Neumann und Sturm,[2]) die Nitrochinaldine d. h. diejenigen Chinolinabkömmlinge, welche außer der α substituierten Methylgruppe noch eine in o-p- oder a-Stellung befindliche Nitrogruppe enthalten, besonderes Interesse in Anspruch.

Doebner und v. Miller[3]) stellten zum ersten Male Nitrochinaldine durch Eintragen einer salpetersauren Lösung von Chinaldin in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure dar. Sie erhielten so schließlich in geringer Ausbeute zwei isomere Nitroverbindungen, deren Trennung durch fraktionierte Fällung mit Natronlauge gelang, und die sich später als

[1]) Inaug.-Diss. Breslau. 1905.

[2]) Noch nicht veröffentlicht.

[3]) Ber. 17, 1699.

identisch mit dem ortho und dem ana-Nitrochinaldin erwiesen. Eine wesentliche Verbesserung erhielt diese Methode von Gerdeissen,[1]) der durch Eintragen von völlig trockenem Chinaldinnitrat in englische Schwefelsäure bessere Ausbeuten erzielte.

Zur Trennung des ortho-Nitrochinaldins von der gleichzeitig gebildeten ana Verbindung benutzte er die schon von Doebner und v. Miller gemachte Beobachtung, daß ortho-Nitrochinaldin in sehr verdünnter Schwefelsäure unlöslich, die ana Verbindung dagegen löslich ist.

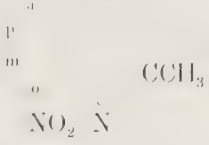
Hermann Buhl[2]) ist es in neuerer Zeit gelungen, durch Anwendung der bewährten Doebner u. v. Millerschen Chinaldinsynthese aus den entsprechend substituierten Nitranilinen, konzentrierter Salzsäure, Paraldehyd und Pikrinsäure diese drei isomeren Nitrochinaldine in besserer Ausbeute zu erhalten.

Obiges Gemisch wird in bestimmten Gewichtsmengen in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade etwa zwei Stunden hindurch ganz allmählich erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in dünnem Strahle in ein mit Eisstückchen beschicktes Becherglas gegossen und die Base mit starker Natronlauge gefällt. Sie stellt, so gewonnen, bei allen drei Nitrochinaldinen eine von vielen harzigen Produkten durchsetzte, schwarzbraune Krystallmasse dar. Letztere wird nun in einem geräumigen Kolben zur Oxydation des gebildeten Harzes mit einer entsprechenden Menge konzentrierter Salpetersäure versetzt, hierauf einige Zeit ein heißer Dampfstrom hindurchgeleitet und heiß filtriert. Aus dem mit Natronlauge neutralisierten Filtrat scheidet sich dann im Falle der ortho Verbindung eine hellbraune Masse ab, die nach dem Lösen in Alkohol längere Zeit mit Tierkohle am Rückflußkühler gekocht wird. Nach Zusatz von Wasser zur filtrierten Lösung bis zur be-

[1]) Ber. 17, 245.

[2]) Inaug.-Diss. Freiburg. 1905.

gimnenden Trübung scheidet sich dann das ortho Nitrochinaldin in weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt: 137° ab.



$C_{10}H_8N_2O_2$

Die para Verbindung, welche sich beim Zusatz von Natronlauge zum erkalteten Filtrat in grünlichgelben Flocken ausscheidet, ist mit Wasserdampf flüchtig und kann auf diese Weise gereinigt werden.

Sie läßt sich jedoch nicht aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 160°.

Das a-Nitrochinaldin endlich fällt in schmutzig grünen Flocken aus, die durch Wasserdampfdestillation weiß erhalten werden und den Schmelzpunkt: 82° zeigen.

Alle α und γ Derivate des Chinolins unterscheiden sich von den in β Stellung substituierten Chinolinabkömmlingen durch ihr charakteristisches Verhalten den Aldehyden gegenüber. Erstere besitzen die Fähigkeit, sich mit Aldehyden mit oder ohne Wasseraustritt zu vereinigen, letztere nicht. Dieser Vorgang, im ersteren Falle Aldehyd- im zweiten Aldolkondensation genannt, findet nach den Untersuchungen von Traub,[1]) Jakobson und Reimer[2]) in der Weise statt, daß die Wasserstoffatome der Seitenketten sich mit dem Sauerstoff des Aldehyds zu Wasser vereinigen, wobei eine ungesättigte Verbindung entsteht, oder daß eine direkte Vereinigung beider Moleküle unter Hydratbildung des Aldehyds stattfindet.

[1]) Ber. 16, 297, 878.

[2]) Ber. 16 513, 2607.

Als Beispiele für beide Fälle mögen zwei von Jakobson und Reimer,[1]) sowie Brunner[2]) ausgeführte Kondensationen dienen:

I. $C_9H_6\,NCH_3 + C_6H_5\,CHO =$
$C_9H_6\,NCH = CHC_6H_5 + H_2O$
Benzylidenchinaldin.

II. $C_9H_6\,NCH_3 + CHOCH\,(CH_3)_2 =$
$C_9H_6\,NCH_2\,CH\,(OH)\,CH\,(CH_3)_2$.

Außerdem sind von Ladenburg und seinen Schülern eine Anzahl analoger Kondensationen ausgeführt worden, wobei stets ähnlich konstituierte Verbindungen gebildet wurden.

An diese Arbeiten schließen sich meine Untersuchungen über das Verhalten des o-Methoxy-Benzaldehyds gegen:

1. Chinaldin.
2. o-Methyl-Chinaldin.
3. p-Methyl-Chinaldin an.

A. Schmidt[3]) hat in jüngster Zeit Kondensationsversuche von ortho, para und ana Nitrochinaldin mit p-Toluylaldehyd und Benzaldehyd mit gutem Erfolge ausgeführt.

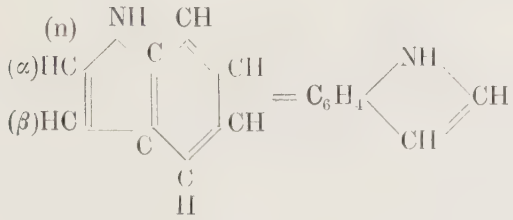
Ich ließ o-Methoxy-Benzaldehyd auf o- und p-Nitrochinaldin einwirken und erhielt ebenfalls leidliche Ausbeuten.

Da es sich in meiner Arbeit ferner um die Einwirkung desselben Aldehyds auf α-Methyl-Indol handelt, sei es mir schließlich noch gestattet, einiges zur Synthese der Indole hinzuzufügen. Unter den Indolen versteht man eine Reihe

[1]) Ber. 16, 1086, 2606.
[2]) Ber. 20, 2041.
[3]) Inaug.-Diss. Breslau. 1905.

von Körpern, die, nach den Untersuchungen A. v. Baeyer's[1]) in naher genetischer Beziehung zum Indigoblau stehen und deren einfachster Vertreter das Indol selbst ist.

Das Indolmolekül, welches offenbar durch die Verschmelzung eines Pyrrol- und eines Benzolringes hervorgegangen ist, besitzt die folgende Konstitution:



Wichtiger als das Indol wegen ihrer Fähigkeit, sich mit Aldehyden,[2]) Säureanhydriden,[3]) Säurechloriden[4]) und Diazokörpern[5]) zu verbinden sind die verschiedenen Methylindole, welche man erhält wenn man die mit α β und n bezeichneten Wasserstoffatome des Indols durch Methylgruppen ersetzt. Auch hier zeigt sich ebenso wie bei den Chinolinderivaten, die Eigentümlichkeit, daß die α Verbindung am meisten befähigt ist, diese Reaktionen einzugehen. Eine praktisch verwertbare Synthese dieser Körper ist zuerst von E. Fischer[6]) angegeben worden. Als dieser Forscher zusammen mit Fr. Jourdan das Verhalten von Methylphenylhydrazin zur Brenztraubensäure prüften, erhielt er durch Wasserabspaltung eine Säure von der Zusammensetzung

---

[1]) Ber. 13, 2254. 14, 2188.
[2]) Bach. Ber. 1903. IV. 432.
[3]) Ber. 20, Ref. 429.
[4]) Ber. 20, 875.
[5]) Ber. 21, Ref. 18.
[6]) Ber. 19, 1563.

$$C_6H_5N - N \quad C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

$$CH_3$$

die ganz gegen ihre Erwartung mit Mineralsäuren in Ammoniak und in eine neue Säure gespalten wurde, welche sich nach genauer Prüfung als ein Derivat des Indols erwies.

$$C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH_3 + C_{10}H_9NO_2.$$

Diese merkwürdige Synthese schien indes auf die genannten Produkte beschränkt zu sein, denn die Verbindungen der Brenztraubensäure mit dem primären Phenylhydrazin und die viel zahlreicheren Hydrazinderivate der andern Ketosäuren werden beim Erwärmen mit verdünnten Säuren entweder in ihre Komponenten gespalten, oder gar nicht verändert. Durch Anwendung von Zinkchlorid als Ammoniak bindendes Mittel ist es jedoch E. Fischer gelungen, diese Schwierigkeit zu beseitigen und so seine Methode für die Darstellung von Indolderivaten auszuarbeiten, die mit primären und sekundären aromatischen Aminen, ferner mit gesättigten Ketosäuren, die neben dem Karbonyl eine Methylengruppe enthalten und endlich mit denjenigen Aldehyden, die neben der Aldehyd- eine Methylengruppe enthalten in einfacher und ergiebiger Weise ausführbar ist.

Wie die Reaktion bei den einzelnen Körpern von statten geht, mag durch einige Beispiele erläutert werden.

I. Indole aus den Ketonen:

$$C_6H_5N_2H \quad C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

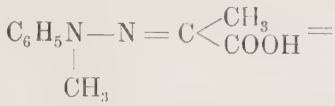
Acetonphenylhydrazin.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \\ \diagdown NH\end{matrix}\!\!>C - CH_3 + NH_3$$

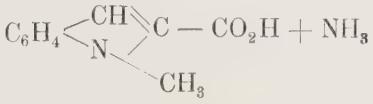
α-Methylindol.

[1]) Ber. 17, 559.

II. Indole aus den Ketonsäuren:



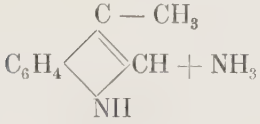
Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure.



Methylindolcarbonsäure.

III. Indole aus den Aldehyden:

Propylidenphenylhydrazin.



Skatol.

Zur Darstellung des α-Methylindols wird nach E. Fischer[1]) ein Gew. Teil Acetonphenylhydrazin mit fünf Gew. Teil gepulverten Chlorzinks im Ölbade auf 180° erwärmt. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wird die Schmelze mit Wasserdampf destilliert. Das α-Methylindol erstarrt sofort in der Vorlage und kann nach 1 bis 2maliger Krystallisation aus heißem Ligroin in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt: 60° erhalten werden.

[1]) Ann. 236, 126.

Es zeichnet sich vor den übrigen Methylindolen durch große Reaktionsfähigkeit gegen Aldehyde aus; die auf diese Weise gewonnenen Verbindungen sind jedoch ebenso wie das α-Methylindol selbst gegen Oxydationsmittel äußerst empfindlich, aus welchem Grunde es fast nie gelingt, Salze von ihnen herzustellen.

Auch bei dem von mir dargestellten o-Methoxy-Benzilidenmethylindol konnten aus demselben Grunde keine Salze erzielt werden.

Experimenteller Teil.

I.

Darstellung des o-Methoxy-Benzaldehyds.

Der o-Methoxy-Benzaldehyd (Methylsalicylaldehyd) wurde zuerst von W. H. Perkin[1]) durch Erhitzen der Natriumverbindung des Salicylaldehyds mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung unter Druck auf 140—150° gewonnen.

Hugo Voswinckel[2]) hat später gezeigt, daß sich obige Reaktion bereits bei 6—8stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben vollzieht und beobachtete außerdem, daß das bei 238° siedende Öl nach dem Entfernen der letzten Spuren von Salicylaldehyd mittels Natronlauge zu derben Prismen vom Schmelzpunkt 35° erstarrt.

Eine Mitteilung von P. Ullmann und P. Wenner[3]) „Über Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel" veranlaßte mich, die Methylierung des Salicylaldehyds nach dieser neueren Methode zu versuchen, von der ich mir um so eher Erfolg versprach, als sie von den genannten Verfassern als äußerst vorteilhaft und allgemein anwendbar

[1]) Ann. Chem. Pharm. C. X. L. V. 302.
[2]) Ber. 15, 2024.
[3]) Ber. 23, 2476.

geschildert wird. Letztere schreiben unter andern: „Soweit sich die Resultate übersehen lassen, zeigt sich, daß Dimethylsulfat in allen Fällen das Jodmethyl ersetzen kann, aber meistens noch bedeutend besser und rascher als dieses reagiert.

Der hohe Siedepunkt (188°) gestattet die Ausführung immer in offenen Gefäßen, die Anwendung von Druckröhren, Autoklaven u. s. w. wird also vollständig vermieden, zudem verläuft die Alkylierung infolge der großen Reaktionsfähigkeit der einen Methylgruppe äußerst rasch und in den meisten Fällen quantitativ.“ Auch mein Versuch verlief glatt und in verhältnismäßig kurzer Zeit, die Ausbeute betrug 70—75 % der Theorie.

36 gr Salicylaldehyd wurden allmählich mit 75 gr Dimethylsulfat und ca. 300 ccm mäßig konzentrierter, siedend heißer Natronlauge versetzt. Es trat eine heftige Reaktion ein, die jedoch bald nachließ. Nach dem Erkalten schied sich der o-Methoxy-Benzaldehyd als gelbliches Öl ab. Er wurde mit Äther aufgenommen und zur Trennung vom unverändert gebliebenen Salicylaldehyd mit Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb der bei 238° siedende o-Methoxy-Benzaldehyd zurück.

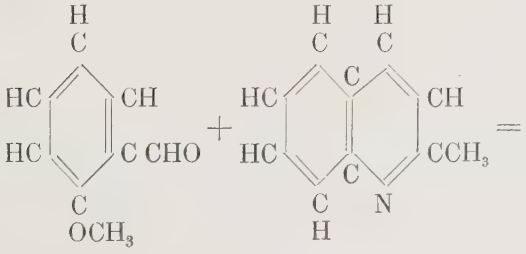
Nach dem Entfernen der letzten Spuren des Salicylaldehyds konnten durch Erstarren im Vakuumexsiccator die von Voswinckel angegebenen Prismen (Schmelzpunkt 38°) erhalten werden, jedoch zeigte es sich, daß bei meinen Versuchen der Methylsalicylaldehyd in flüssiger Form ebenso gut verwendbar war.

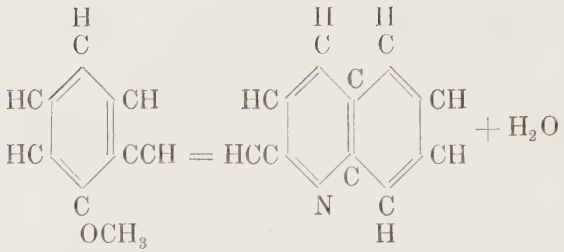
Das o-Methoxy-α-Irazol.

Molekulare Mengen, 10 gr Chinaldin und 8 gr o-Methoxy-Benzaldehyd wurden im zugeschmolzenen Rohr mit einer Spur Chlorzink 8 Stunden lang auf 180—185° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt bildete ein festes, braungelb gefärbtes Harz von krystallinischer Struktur, das abgespaltene Wasser war im Rohr in Form von kleinen Tröpfchen, dte sich an den Wänden festgesetzt hatten, sichtbar. Der Inhalt der Röhre wurde mit verdünnter Salzsäure und Tierkohle einige Stunden am Rückflußkühler gekocht, die abfiltrierte, dunkelgelbe Lösung zur Entfernung des unverbrauchten Aldehyds mit Äther ausgeschüttelt und darauf auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten fiel das salzsaure Salz in hellgelben Nadeln aus.

Aus einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes wurde die Base durch Zusatz einer konzentrierten Kalilösung in grauweißen Flocken abgeschieden. Letztere wurden abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und in heißem verdünnten Alkohol gelöst. Nach mehrstündigem Stehen krystallisierte die Base in schönen, schwach gelb gefärbten, prismatischen Krystallen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren glatt bei 108° schmolzen. Die Ausbeute betrug ungefähr 80—85% der Theorie. Bei ganz langsamer Verdunstung des Lösungsmittels gelang es mir, Krystalle von ziemlicher Größe zu erzielen. Die Base ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Ihre Bildung verlief nach der Gleichung:





Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz:

I.

0,1424 gr Substanz ergaben:
0,4312 gr CO_2
0,0785 gr H_2O.

II.

0,2208 gr Substanz lieferten:
0,6694 gr CO_2
0,1142 gr H_2O.

0,2246 gr Substanz lieferten bei 754 mm Druck und 20° C. 11,3 ccm N.

Berechnet für: $C_{18}H_{15}ON$ (Mol. Gew.: 261.)		Gefunden: I.	II.
C %	= 82,75.	82,57.	82,68
H %	= 5,74.	6,1.	5,79.
N %	= 5,4.	5,7.	—

Baurath[1]) gab dem Körper, den er bei der Einwirkung von α-Picolin (α-Methyl-Pyridin) auf Benzaldehyd erhielt, den einheitlichen Namen α-Stilbazol. Im An-

[1]) Ber. 21, 821.

schluß hieran nannte Gasda[1]) auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Ladenburg das Kondensationsprodukt von Chinaldin (α-Methyl-Chinolin) mit Benzaldehyd mit Rücksicht auf dessen Lichtbrechungsvermögen α-Irazol, aus welchem Grunde ich meiner Base obigen Namen beilegen durfte.

Salze des o-Methoxy-α-Irazols.

Das salzsaure Salz.

$C_{18}H_{15}ONHCl$.

(Mol. Gew.: = 297,5.)

Dasselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und fiel beim Erkalten in hellgelben, feinen, verfilzten Nadeln aus, die beim Trocknen zu einem gelben Pulver zerfielen.

Schmelzpunkt: 217°.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

0,1480 gr Substanz ergaben:
0,3931 gr CO_2
0,0760 gr H_2O

Für obige Formel:

Berechnet:	Gefunden:
C % = 72,6.	72,45.
H % = 5,4.	5,7.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}ONHCl)_2\ PtCl_4$.

(Mol. Gew.: = 931,6.)

Beim Versetzen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid fiel das Platindoppelsalz als rotgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es ist in sämt-

[1]) (Inaug.-Diss. Breslau. 1905) noch nicht veröffentlicht.

lichen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich und konnte nur aus konzentrierter Chlorwasserstoffsäure umkrystallisiert werden. Beim Erkalten der Lösung fiel es in mikroskopisch kleinen, gelbroten Nadeln aus, die sich bei 223° zersetzten.

Analyse: Platinbestimmung:

0,2228 gr Substanz ergaben nach dem Glühen: 0,0456 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 20,8.	20,65.

Das Golddoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}NOHCl)\,Au\,Cl_3$.

(Mol. Gew.: = 611,2.)

Das Golddoppelsalz fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base mit Goldchlorid als gelber, amorpher Niederschlag aus. Es konnte nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden, da es sich in heißem Alkohol und heißem Wasser bald zersetzte, weshalb ich den Niederschlag auf dem Saugfilter mit Alkohol und Wasser tüchtig auswusch und dann analysierte. Das Salz schmilzt zwischen 210 und 211° unter vorheriger Bräunung bei 205°.

Analyse: Goldbestimmung:

0,1377 gr Substanz ergaben nach dem Glühen: 0,0454 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au % = 32,8.	33 %

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}ONHCl)_2HgCl_2$.

(Mol. Gew.: = 866.)

Dasselbe wird erhalten beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Merkurichloridlösung. Es fällt sofort als hellgelber, gallertartiger Niederschlag aus. Bei langsamer Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde es in schönen, sternförmig gruppierten, gelben Nadeln erhalten, die nach nochmaligem Umkrystallisieren analysenrein waren.

Schmelzpunkt: 199°.

Analyse:

0,1303 gr Substanz ergaben:
0,2367 gr CO_2
0,0482 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C% = 49,88.	49,54.
H% = 3,7.	4,10.

Das Pikrat.

$(C_{18}H_{15}ON)C_6H_4OH(NO_2)_3$.

(Mol. Gew.: = 472.)

Die heiße alkoholische Lösung des salzsauren Salzes wurde mit einer Lösung reiner Pikrinsäure in demselben Lösungsmittel versetzt. Nach dem Erkalten krystallisierte das Pikrat in kleinen, gelben Nädelchen aus, die jedoch trotz mehrmaligen Umkrystallisierens nicht analysenrein erhalten wurden.

Schmelzpunkt: 230° unter Zersetzung.

Jodmethylat des o-Methoxy-α-Irazols.

$C_{18}H_{15}ONCH_3J.$

(Mol. Gew.: = 402,85.)

Zur Darstellung des Jodmethylats wurde 1 gr reine Base in wenig Methylalkohol gelöst und mit einem geringen Überschuß von Jodmethyl zwei Stunden im Einschmelzrohr auf 110—120° erhitzt. Beim Erkalten schied sich die neue Verbindung in schönen, rötlich gelben Nadeln ab, die aus viel heißem Methylalkohol umkrystallisiert und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurden. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator bräunt sich der Körper bei 218° und schmilzt bei 225° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Er ist in Alkohol schwer, in Äther und Wasser unlöslich.

Analyse:

0,1407 gr Substanz ergaben:
0,2911 gr CO_2
0,0582 gr H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
C %	= 56,59.	56,43.
H %	= 4,46.	4,59.

Einwirkung von Brom auf o-Methoxy-α-Irazol.

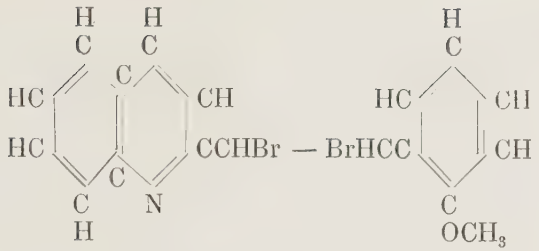
Ebenso wie beim Stilben

$$C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$$

durch Einwirken von Brom das Stilbendibromid

$$C_6H_5—CHBr—CHBr—C_6H_5$$

entsteht, so war auch anzunehmen, daß bei obiger Base eine Addition von zwei Atomen Brom stattfinden würde, wobei die ungesättigte in die gesättigte Verbindung übergehen mußte von folgender Konstitution:



Zu diesem Zwecke wurde 1 gr reine Base in Chloroform gelöst und mit einer entsprechenden Menge Brom in demselben Lösungsmittel nach und nach versetzt. Hierbei trat nach dem geringsten Zusatz von Brom die Bildung eines gelben, käsigen Niederschlags ein. Derselbe wurde abfiltriert, mit Äther tüchtig gewaschen und aus seiner Lösung in Aceton in kleinen gelben Nadeln erhalten.

Bei 218° begann der Körper sich zu zersetzen und schmolz bei 223° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

Die Analyse ergab einen zu hohen Kohlenstoffgehalt scheinbar hatte sich die Verbindung zersetzt.

Reduktion des o-Methoxy-α-Irazols mittels Natrium und Alkohol.

Nach Ladenburg's[1]) bewährter Methode wurde die Base mittels Natrium und Alkohol reduziert.

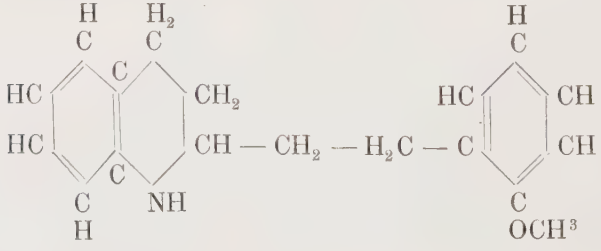
Zu diesem Zwecke wurden 10 gr reine Base in 200 ccm völlig absoluten Alkohol gelöst und die heiße Lösung allmählich durch einen Tropftrichter in einen geräumigen Kolben gelassen, in dem sich ca. 35 gr Natrium d. i. ungefähr das Vierfache der berechneten Menge, befanden. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt noch solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Natrium verschwunden war und hierauf zur Zerlegung

[1]) A. 247, 51.

des entstandenen Alkoholats mit einem ungefähr gleichen Volumen Wasser beschickt.

Nach dem Abdunsten des Alkohols schied sich an der Oberfläche der Flüssigkeit die neue Verbindung als ein dickes, gelbbraunes Öl ab, das im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen werden konnte. Zur Reinigung der reduzierten Base wurde zunächst ihr salzsaures Salz durch Fällen mit verdünnter Salzsäure aus der ätherischen Lösung dargestellt. Dasselbe wurde nun aus viel heißer Salzsäure, dem etwas Alkohol beigefügt worden war, umkrystallisiert, mit Äther ausgewaschen und im Scheidetrichter durch Schütteln mit einer konzentrierten Kalilösung und Äther zerlegt. Nach dem Trennen der beiden Schichten resultierte aus der ätherischen Lösung der Base nunmehr nach dem Abdunsten des Äthers ein farbloses Öl, das sich nach einmaligem Destillieren im Vakuum als vollständig analysenrein erwies. Die Base ging unter 11 mm Druck bei 224—225° als dickflüssiges, wasserhelles Öl über, das weder in einer Kältemischung noch durch mehrtägiges Stehen im Vakuumexsiccator zum Erstarren zu bewegen war. Sie ist in Wasser absolut unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. An der Luft nimmt sie mit der Zeit eine gelbliche Färbung an.

Bei seiner Synthese des Coniins[1]) wies Ladenburg nach, daß bei derartigen Reduktionen sowohl die doppelten Bindungen im Kern als auch die in den Seitenketten gesprengt werden. Der Base ist mithin folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben:



[1]) Ber. 19, 2579.

Es ist in Anlehnung an die Gasda'sche Bezeichnung, der das entsprechende Reduktionsprodukt des α-Irazols α-Irazolin nannte, das o-Methoxy-α-Irazolin.

Die Analyse bestätigte obige Formel:

$C_{18}H_{21}ON$ (Mol. Gew.: = 267.)

0,1712 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung:
0,5070 gr CO_2
0,1227 gr H_2O

0,2154 gr Substanz ergaben
10,38 ccm N bei 750 mm Druck und 17° C.

Berechnet für die Formel: $C_{18}H_{21}ON$	Gefunden:
C % = 80,89.	80,88.
H % = 7,86.	7,96.
N % = 5,24.	5,55.

Salze des o-Methoxy-α-Irazolins.

Das salzsaure Salz.

$C_{18}H_{21}ONHCl.$

(Mol. Gew.: = 303,5.)

Die reine Base wurde in viel heißer Salzsäure mit etwas verdünntem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte das salzsaure Salz in prachtvollen, silberglänzenden Blättchen mit einem Stich ins gelbliche, die sich federförmig zusammengereiht hatten aus; es war vollständig analysenrein.

Schmelzpunkt: 188°.

Analyse:

0,1548 gr Substanz ergaben:
0,4032 gr CO_2
0,1021 gr H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % = 71,17.	71,03.
H % = 7,24.	7,34.

Das Bromwasserstoffsaure Salz.

$C_{18} H_{21} O N H Br.$
(Mol. Gew.: = 347,9)

Beim Versetzen einer ätherischen Lösung der reinen Base mit einer entsprechenden Menge konzentrierter Bromwasserstoffsäure erstarrte das Gemisch nach kurzer Zeit zu einem weißen Krystallbrei. Derselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert in schönen, federförmigen, schwach gelblichen Krystallen erhalten.

Schmelzpunkt: 189°.

Analyse:

0,2744 gr Substanz lieferten:
0,6228 gr CO_2
0,1658 gr H_2O

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % = 62,06.	61,90.
H % = 6,32.	6,70.

Gold- und Platindoppelsalz

fielen beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Gold- resp. Platinchlorid als braungelbe, amorphe Niederschläge aus.

Dieselben zersetzen sich indessen beim Umkrystallisieren und konnten deshalb nicht analysiert werden.

Die Benzoylverbindung der reduzierten Base.

$C_{25}\,H_{25}\,O_2\,N.$

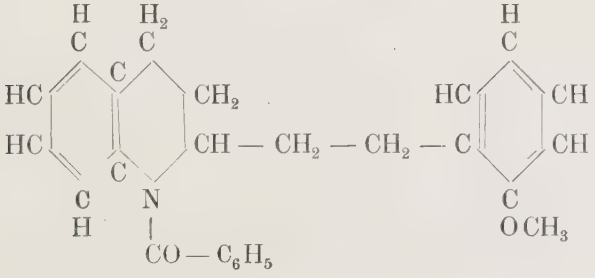
(Mol. Gew.: = 271.)

2 gr reduzierte Base wurden in Chloroform gelöst, Natronlauge und die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzugefügt und längere Zeit im Scheidetrichter geschüttelt.

Nach dem Trennen der beiden Schichten wurde das Chloroform im Vakuumexsiccator abgedunstet. Der Rückstand, ein weißer Krystallkuchen, wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert und fiel beim Erkalten in schönen, weißen Nadeln aus.

Schmelzpunkt: 131°.

Das Benzoat ist in Wasser und kaltem Äther unlöslich, löslich jedoch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol.



Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1458 gr Substanz lieferten:
0,4279 gr CO_2
0,0922 gr H_2O
0,2526 gr Substanz ergaben
12,5 ccm N. bei 747 mm und 15,5°.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % = 80,22.	80,03.
H % = 6,96.	7,02.
N % = 3,77.	4,09.

Versuch zur Darstellung des o-Methoxy-α-Irazolalkins.

Butter[1]) hatte durch Einwirken von Salicylaldehyd auf α-Picolin auch bei Gegenwart von Wasser nicht das entsprechende Alkin, sondern nur das Oxy-α-Stilbazol erhalten. Ebenso erging es Bialon[2]) bei der Kondensation von Chinaldin mit Anisaldehyd. Ich versuchte durch Kondensation meines dem letzteren isomeren Methylsalicylaldehyds mit Chinaldin das diesem Stilbazol entsprechende Alkin zu bekommen. Jedoch trotzdem ich reichlich Wasser zusetzte und mit der Temperatur sehr herabging trat dennoch Wasserabspaltung unter Irazolbildung ein.

Bei 120° erhielt ich den Aldehyd fast unverändert wieder zurück.

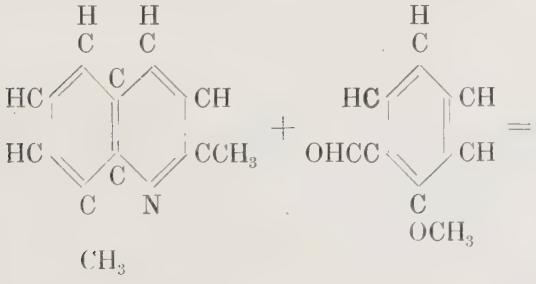
Es scheint also, daß hier ein neuer Fall vorliegt für die von Bach[3]) hervorgehobene ausgesprochene Neigung einiger Aldehyde, mit Pyridin- resp. Chinolinbasen nur die Aldehydkondensation einzugehen, die Aldolkondensation aber nicht.

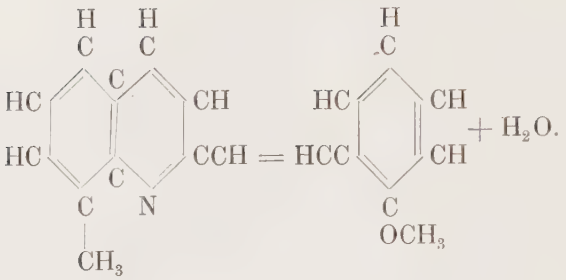
[1]) Ber. 23, 2697.
[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1902.
[3]) Ber. 1901. II. 2223.

Das o-Methyl-o-Methoxy-α-Irazol.

4 gr o-Methylchinaldin und 3,5 gr o-Methoxy-Benzaldehyd wurden im Einschmelzrohr bei Gegenwart von etwas Chlorzink zehn Stunden lang auf 160—165° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete ein tief braun gefärbtes Harz, das abgespaltene Wasser war im Rohr deutlich sichtbar; beim Öffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt wurde in heißer verdünnter Salzsäure unter Gelbfärbung gelöst und zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds zweimal mit Äther ausgeschüttelt, hierauf mehrere Stunden mit Tierkohle am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abfiltrieren und Einengen der Lösung auf dem Wasserbade fiel das salzsaure Salz als gelber, flockiger Niederschlag aus. Zur Abscheidung der Base wurde die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit festem Kali versetzt, worauf die Base in schmutzig grauen Flocken, die sich bald darauf zu Klümpchen zusammenballten, ausfiel. Letztere wurden abgesaugt, mit warmem Wasser gewaschen und in wenig heißem Alkohol gelöst. Nach längerem Stehen krystallisierte die Base in schönen, schwach gelblichen, prismatischen Krystallen aus, welche anscheinend demselben Krystallsystem angehörten, wie die der o-Methoxy-α-Irazol Base. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel und Trocknen im Exsiccator schmolzen dieselben glatt bei 78°. Sie sind in sämtlichen bekannteren Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich dagegen in kaltem und warmem Wasser.

Ihre Bildung verlief nach der Gleichung:





Analyse:

0,2432 gr Substanz ergaben:
0,7374 gr CO_2
0,1368 gr H_2O
0,2210 gr Substanz lieferten
10,34 ccm N bei 21° und 758 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}\,H_{17}\,ON$	
(Mol. Gew.: = 275.)	
C % = 82,90.	82,69.
H % = 6,18.	6,24.
N % = 5,05.	5,31.

Salze des o-Methyl-o-Methoxy-α-Irazols.

Das salzsaure Salz.

$C_{19}\,H_{17}\,O\,N\,H\,Cl.$

(Mol. Gew.: = 311,5.)

Dasselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure gereinigt; es fiel beim Erkalten in gelben, feinen Nadeln aus.

Schmelzpunkt: 201°.

Analyse:

0,3213 gr Substanz ergaben:
0,8589 gr CO_2
0,1719 gr H_2O.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % = 73,19.	72,90.
H % = 5,77.	5,94.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{19}\ H_{17}\ O\ N\ H\ Cl)_2\ Hg\ Cl_2$.

(Mol. Gew.: = 894.)

Beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Merkurichloridlösung fiel sofort das Quecksilberdoppelsalz als hellgelber, gallertartiger Niederschlag aus. In Salzsäure ist es schwer löslich, leichter in verdünntem salzsauren Alkohol, aus dem es beim Erkalten in grüngelben Nädelchen auskrystallisiert.

Schmelzpunkt: 252°.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{19}\ H_{17}\ O\ N\ H\ Cl)\ Pt\ Cl_4$.

(Mol. Gew.: = 959,8.)

Das Platindoppelsalz fällt als rotgelber, schwerer krystallinischer Niederschlag aus, wenn man zur Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid fügt. Aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisiert es in ziegelroten, mikroskopischen Krystallen, die bei 222° unter vorheriger Bräunung bei 216° zu einer dunklen Flüssigkeit schmolzen.

Analyse:

0,2106 gr Substanz ergaben nach dem Glühen:
0,4255 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 20,22.	20,20.

Das Golddoppelsalz.

$C_{19}H_{17}ON.\ HCl\ AuCl_3$.

(Mol. Gew.: = 615.)

Dasselbe entsteht beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid als gelber, voluminöser Niederschlag. In heißem Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure schwer löslich. Aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisiert es in kleinen gelbbraunen verfilzten Nadeln, welche bei 193° schmolzen unter vorheriger Bräunung bei 187°.

Analyse:

0,1875 gr Substanz lieferten nach dem Glühen:
0,0599 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au % = 32,03.	32 %.

Das p-Methyl-o-Methoxy-α-Irazol.

Das als Ausgangsmaterial bei der Kondensation mit Methylsalicylaldehyd benutzte p-Methylchinaldin wurde nach den Angaben von O. Doebner und W. v. Miller[1]) durch Erwärmen eines Gemisches von $1^1/_2$ Gew. T. Paraldehyd 1 Gew. T. p-Toluidin und 2 Gew. T. roher Salz-

[1]) Ber. 16, 2469.

säure auf dem Wasserbade dargestellt. Aus Äther krystallisiert es in großen, farblosen Prismen von ausgesprochenem Anisgeruch und dem Schmelzpunkt 60°. Es ist im allgemeinen reaktionsfähiger als die entsprechende ortho Verbindung, sodaß seine Einwirkung auf o-Methoxy-Benzaldehyd ohne Anwendung von Druckröhren bereits auf dem Ölbade herbeigeführt werden konnte.

8 gr p-Methyl-Chinaldin und 7 gr o-Methoxy-Benzaldehyd wurden mit einer Spur Chlorzink in einem mit einem Steigrohr versehenen Erlenmeyer-Kölbchen drei Stunden lang auf dem Ölbade einer Temperatur von 150—155° ausgesetzt. Eine reichliche Wasserabspaltung machte sich bald an den Wänden des Gefäßes und des Rohres bemerkbar, ein Zeichen, daß die Reaktion unter Wasseraustritt stattfand. Nach dem Erkalten bildete der Kolbeninhalt eine, durch Aldehydschmieren tiefbraun gefärbte, schwerbewegliche Masse. Letztere wurde in heißer Salzsäure gelöst, zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und einige Stunden mit Tierkohle gekocht. Beim Einengen der nunmehr hellgebenden filtrierten Lösung fiel das salzsaure Salz alsbald in hellgelben Nädelchen aus.

Zur Abscheidung der Base wurde die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit festem Kali versetzt, sie fiel in grauweißen Flocken aus, die auf dem Saugtrichter mit heißem Wasser gewaschen und zur Reinigung aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel stellte die neue Base schöne, gelbliche Krystalle dar, die bei 112° schmolzen.

Bei ganz langsamer Verdunstung des Lösungsmittels schieden sich Krystalle von beträchtlicher Größe ab.

Eine im hiesigen mineralogischen Institut von Herrn Privatdozenten Dr. A. Sachs in liebenswürdiger Weise vorgenommene, krystallographische Untersuchung derselben ergab folgendes Resultat:

„Die bräunlich-gelben, glasglänzenden, durchsichtigen Krystalle krystallisieren monoklin; sie sind nach der Vertikalachse gestreckt. Es wurden die Querfläche, zwei Vertikalprismen, die Basis und mehrere pyramidale Flächen beobachtet. Der Winkel der Vertikalprismen zur Querfläche wurde zu ca. 38° bezw. ca. 58° gemessen, der Winkel der Basis gegen die Querfläche zu ca. 65½°.“

Die Base ist in kaltem und heißem Wasser völlig unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz:

0,1985 gr Substanz ergaben:
0,6028 gr CO_2
0,1116 gr H_2O

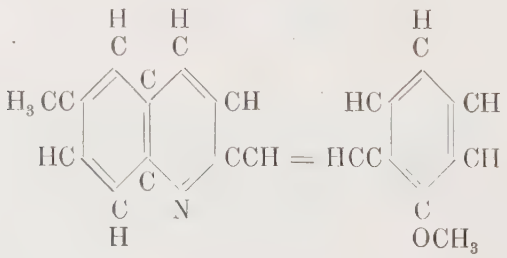
0,1832 gr Substanz lieferten 8,35 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für: $C_{19}H_{17}ON$ (Mol. Gew.: = 275.)	Gefunden:
C % = 82,90.	82,84.
H % = 6,18.	6,20.
N % = 5,05.	5,30.

Obige Reaktion ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_8H_8O_2 + C_{11}H_{11}N = C_{19}H_{17}ON + H_2O.$$

Der Base kommt mithin folgende Konstitutionsformel zu:



Salze des p-Methyl-o-Methoxy-α-Irazols.

Das salzsaure Salz.

$C_{19}H_{17}NOHCl.$

(Mol. Gew.: = 311,5.)

Das salzsaure Salz wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und fiel beim Erkalten in feinen, hellgelben Nadeln aus, die zwischen 214 und 215° schmolzen.

Analyse:

0,1658 gr Substanz lieferten:
0,4433 gr CO_2
0,0900 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 73,19.	73,07.
H % = 5,77.	6,02.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{19}H_{17}ONHCl)_2\ Hg\ Cl_2.$

(Mol. Gew.: = 894.)

Zur Herstellung des Quecksilberdoppelsalzes wurde die heiße, wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid versetzt. Es entstand sofort ein hellgelber, voluminöser Niederschlag, der auf dem Saugtrichter mit Alkohol und Äther tüchtig gewaschen wurde. Aus viel heißem Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure beigemischt sind, krystallisiert das Salz in zitronengelben, sternförmig gruppierten Nadeln, die in Alkohol schwer, in Salzsäure und Wasser unlöslich sind.

Schmelzpunkt: 205°.

Analyse:

0,1207 gr Substanz ergaben:
0,2271 gr CO_2
0,0480 gr H_2O.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % = 51,00.	51,34.
H % = 4,02.	4,41.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{19}H_{17}ONHCl)_2\ PtCl_4$.

(Mol. Gew.: = 959.)

Zur Gewinnung dieses Salzes wurde die Base in wenig salzsaurem Alkohol gelöst und die Lösung mit Platinchlorid in der Wärme versetzt. Es entstand alsbald ein rotgelber, krystallinischer Niederschlag, der aus heißer Salzsäure umkrystallisiert nach dem Waschen mit Alkohol und Äther analysenrein erhalten wurde.

Schmelzpunkt: 228°.

Analyse:

0,1655 gr Substanz ergaben nach dem Glühen:
0,0334 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 20,22.	20,18.

Das bromwasserstoffsaure Salz.

$C_{19}H_{17}ONHBr$.

(Mol. Gew.: = 356.)

Die reine Base wurde in verdünntem Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit der entsprechenden Menge

Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach längerem Stehen krystallisierte das bromwasserstoffsaure Salz in schönen, zitronengelben Nadeln aus.

Es ist unlöslich in Äther, schwer löslich in verdünnter Bromwasserstoffsäure, leichter in Alkohol und Benzol.

Schmelzpunkt 230°.

Analyse:

0,1533 gr Substanz ergaben:
0,3594 gr CO_2
0,07105 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 64,04.	63,89.
H % = 5,05.	5,15.

Jodäthylat des p-Methyl-o-Methoxy-α-Irazols.

$C_{19}H_{17}ON.\ C_2H_5J.$

(Mol. Gew.: = 430,3.)

Um an die Base Jodäthyl anzulagern, wurde ihre Lösung in wenig Äthylalkohol mit einem geringen Überschuß von Jodäthyl vier Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 120—125° erhitzt. Beim Erkalten fiel das Alkylat in goldgelben Nädelchen aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und nach dem Waschen mit Äther im Vakuumexsiccator getrocknet wurden.

Der Körper beginnt bei 198° sich zu bräunen und schmilzt bei 212°.

Analyse:

0,1621 gr Substanz ergaben:
0,0761 gr CO_2
0,3459 gr H_2O.

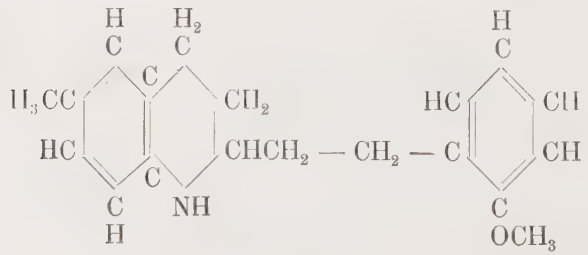
Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % = 58,49.	58,30.
H % = 5,10.	5,21.

Reduktion des p-Methyl-o-Methoxy-α-Irazols mittels Natrium und Alkohol.

8 gr reine Base wurden nach Ladenburg's Methode der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol unterworfen, zum Reduktionsinhalt des Kolbens ungefähr dasselbe Volumen Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestilliert.

Die neue Base setzte sich als dickes, braunrotes Öl am Boden des Gefäßes ab, das im Scheidetrichter mit Äther extrahiert werden konnte. Ihre Reinigung wurde wieder mit Hilfe des salzsauren Salzes bewerkstelligt, welches aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsaure als gelbweißer kryst. Niederschlag ausfiel, und nach einmaligem Umkrystallisieren im Scheidetrichter mit konzentrierter Kalilauge zerlegt wurde. Die Base wurde nunmehr nochmals mit Äther isoliert und nach dem Trocknen mit Kali und Abdestillieren des Äthers in einem kleinen Kölbchen der Destillation unterworfen. Sie ging unter 10 mm Druck bei 228—229° als farblose Flüssigkeit von öliger Konsistenz über. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator erstarrte dieselbe zu einer schwer beweglichen Masse, jedoch ohne fest zu werden.

Der Körper nimmt beim Stehen an der Luft eine gelbliche Färbung an und ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die neue Verbindung stellt das p-Methyl-o-Methoxy-α-Irazolin von folgender Konstitution vor:



Analyse:

0,1854 gr Substanz lieferten:
0,5510 gr CO_2
0,1355 gr H_2O
0,2108 gr Substanz ergaben
9,5 ccm N bei 752 mm und 18° C.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{23}ON$	
(Mol. Gew.: = 281.)	
C % = 81,13.	81,07.
H % = 8,18.	8,19.
N % = 4,98.	5,15.

Salze des p-Methyl-o-Methoxy-α-Irazolins.

Das salzsaure Salz.

$C_{19}H_{23}ONHCl.$

(Mol. Gew.: = 317,5.)

Die Base wurde in viel heißer, schwach alkoholischer Salzsäure gelöst. Beim Erkalten fiel das salzsaure Salz in schönen, federförmigen, schwach gelblichen Krystallen aus, welche im Kapillarrohr zwischen 196 und 197° schmolzen.

Analyse:

0,2006 gr Substanz ergaben:
0,5266 gr CO_2
0,1356 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 71,81.	71,60.
H % = 7,56.	7,60.

Salpetersaures Salz.

$C_{19}H_{23}ONHNO_3$.

(Mol. Gew.: = 344.)

Das salpetersaure Salz fiel als weißer, faserig krystallinischer Niederschlag aus, wenn man zur ätherischen Lösung der reinen Base verdünnte Salpetersäure hinzufügt. Es war nach dem Waschen mit Äther analysenrein und schmolz glatt bei 148°.

Analyse:

0,1330 gr Substanz lieferten:
0,3250 gr CO_2
0,0837 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 66,28.	66,63.
H % = 6,97.	6,99.

Gold- und Platindoppelsalz

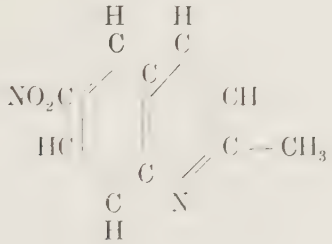
bilden unbeständige, braungelbe Niederschläge, die sich beim Versuch zu lösen zersetzten und daher nicht analysiert werden konnten.

Das para Nitro-o-Methoxy-α-Irazol.

Das zur Kondensation mit o-Methoxy-Benzaldehyd verwandte p-Nitro-Chinaldin wurde nach den Angaben von Herm. Buhl[1]) und A. Schmidt[2]) aus Para Nitranilin, konzentrierter Salzsäure, Paraldehyd und Pikrinsäure gewonnen.

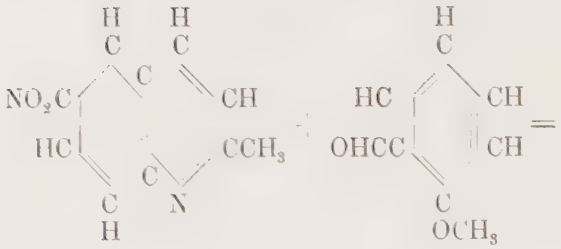
[1]) Inaug.-Diss. 1897. Freiburg.
[2]) Inaug.-Diss. 1905. Breslau.

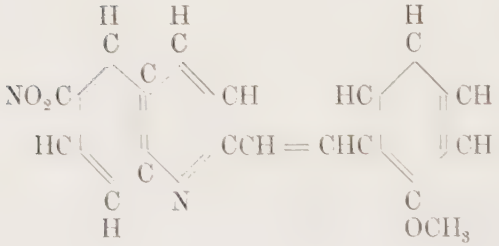
Es schmilzt bei 160° und hat folgende Konstitutionsformel:



Molekulare Mengen o-Methoxy-Benzaldehyd und p-Nitro-Chinaldin (von Dr. Schuchardt, Görlitz) wurden bei Gegenwart von wenig Chlorzink zwei Stunden lang in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer-Kölbchen auf dem Ölbade einer Temperatur von 140—145° ausgesetzt. Es erfolgte eine deutliche Wasserabspaltung. Das Kondensationsprodukt, eine feste, schwarzbraune Masse wurde, da es in verdünntem und absolutem Alkohol unlöslich war, in einem Gemisch von Alkohol mit Anilin gelöst und zur Entfernung der Aldehydschmieren am Rückflußkühler vier Stunden mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten Lösung krystallisierte beim Erkalten der neue Körper in sternförmigen, verhältnismäßig dicken Nadeln von brauner Farbe aus. Dieselben nahmen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel eine schöne, goldgelbe Färbung an und schmolzen im Kapillarröhrchen zwischen 178 und 179°.

Die so gewonnene Base ist unlöslich in kaltem und heißem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, leicht löslich dagegen in Anilin und Benzol. Ihre Bildung verlief nach der Gleichung:





$C_{18}H_{14}N_2O_3$
(Mol. Gew.: = 306.)

Analyse:

0,1635 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung:
0,4234 gr CO_2
0,0702 gr H_2O
0,1935 gr Substanz ergaben 16,48 ccm N bei 18° C. und 750 mm Druck.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C % = 70,59.	70,62.
H % = 4,57.	4,77.
N % = 9,47.	9,71.

Salze des p-Nitro-o-Methoxy-α-Irazols.

Salzsaures Salz.

$C_{18}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$
(Mol. Gew.: 342,5.)

Da die Base selbst in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist, wurde das salzsaure Salz durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ihre Benzollösung dargestellt. Es fiel als gelber, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Alkohol und Äther durch Kochen mit viel salzsaurem Alkohol am Rückflußkühler gelöst werden konnte.

Aus dieser Lösung krystallisierte das Salz in hellgelben Nädelchen, die zwischen 228 und 229° schmolzen.

Analyse:

0,1350 gr Substanz ergaben:
0,3113 gr CO_2
0,0546 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 63,06.	62,88.
H % = 4,38.	4,49.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{14}N_2O_3HCl)_2\ PtCl_4$.
(Mol. Gew.: = 1022.)

Das Platindoppelsalz fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes beim Versetzen mit Platinchlorid als braungelber, krystallinischer Niederschlag aus, der aus absolutem Alkohol unkrystallisiert in braungelben Nädelchen erhalten wurde.

Das Salz beginnt bei 215° sich dunkel zu färben, ist jedoch bei 260° noch nicht endgültig geschmolzen.

Das Golddoppelsalz.

$(C_{18}H_{14}N_2O_3 . HCl)\ Au\ Cl_3$.
(Mol. Gew.: = 646,2.)

Fügt man zur heißen alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes Goldchlorid und wenige Tropfen Salzsäure, so krystallisiert das Golddoppelsalz nach einiger Zeit in schönen zinnoberroten Kryställchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 222° schmolzen unter vorheriger Bräunung bei 208°.

Analyse:

0,1071 gr Substanz ergaben:
0,1312 gr CO_2
0,0229 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 33,42.	33,41.
H % = 2,32.	2,39.

Das o-Nitro-o-Methoxy-α-Irazol.

Das o-Nitro-Chinaldin- wurde analog der p-Verbindung nach der Döbner und v. Miller'schen Chinaldinsynthese hergestellt.

Es krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen Nädelchen, die den Schmelzpunkt 137° zeigen.

3,5 gr o-Methoxy-Benzaldehyd und 5 gr o-Nitro-Chinaldin (von Dr. Schuchardt, Görlitz) wurden mit einer Spur Chlorzink im Kölbchen auf dem Ölbade zwei Stunden lang auf 135—140° erwärmt.

Nach dem Erkalten bildete das Reaktionsprodukt eine schwerbewegliche, braune Masse, das bei der Reaktion abgeschiedene Wasser war deutlich sichtbar.

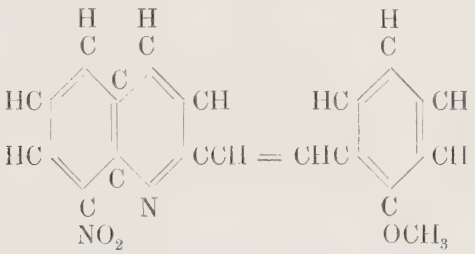
Das Kondensationsprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst und die dunkle Lösung wieder zur Entfernung der

Aldehydschmieren mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Aus der nunmehr hellen Lösung krystallisierte beim Erkalten die neue Base in warzenförmigen, gelblichen Gebilden aus.

Um den Körper rein zu erhalten, wurde er noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und nunmehr in feinen blaßgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 148° erhalten.

Letztere sind in viel heißem Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich.

Die neue Verbindung stellt das o-Nitro-o-Methoxy-α-Irazol vor und muß in Anbetracht ihrer Entstehung folgende chemische Konstitution besitzen:



$C_{18}H_{14}N_2O_3$.
(Mol. Gew.: = 306.)

Analyse:

0,1211 gr Substanz ergaben:
0,3137 gr CO_2
0,0533 gr H_2O
0,1565 gr Substanz lieferten
13,00 ccm N bei 17° und 762 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 70,59.	70,64.
H % = 4,57.	4,88.
N % = 9,47.	9,67.

Salze des o-Nitro-o-Methoxy-α-Irazols.

Die Salze dieser Base zeichnen sich im Gegensatz zu den Salzen der entsprechenden ortho Verbindung durch große Unbeständigkeit aus, sodaß es mir nicht gelang, stimmende Analysen von ihnen zu erzielen.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus Alkohol in kleinen dunkelroten Nädelchen, die sich schon beim bloßen Liegen an der Luft zersetzten.

Kondensation von o-Methoxy-Benzaldehyd mit α-Methyl-Indol.

Die günstigen Resultate, welche C. Renz und Th. Loew[1]) bei der Einwirkung des α-Methyl-Indols auf eine Reihe aliphatischer und aromatischer Aldehyde erzielt hatten, veranlaßten mich, auch das Verhalten des o-Methoxy-Benzaldehyds zu diesem äußerst reaktionsfähigen Methylderivat des Indols zu studieren.

Zu diesem Zwecke wurden 2 Mol. Gew. T. α-Methyl-Indol und 1 Mol. Gew. T. o-Methoxy-Benzaldehyd im Einschmelzrohr fünf Stunden hindurch auf 130—140° erwärmt. Nach dem Erkalten war das abgespaltene Wasser im Rohr deutlich sichtbar. Das Reaktionsprodukt, eine schwach rosa gefärbte, durchweg krystallisierte Masse, wurde mit warmem Alkohol ausgelaugt, wobei ein rein weißer, krystallinischer Rückstand hinterblieb. Dieser wurde in heißem Aceton gelöst und mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt. Nach 24stündigem Stehen krystallisierte die neue Verbindung in prachtvollen, farblosen prismatischen Blättchen aus, die nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator bei 245—246° zu einer braunroten Flüssigkeit schmolzen. Sie sind in Alkohol und Äther

[1]) Ber. 1903. IV. 4326.

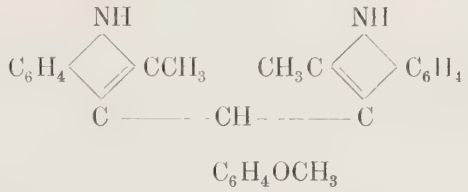
sehr schwer löslich, leichter in Aceton, Benzol und Eisessig, völlig unlöslich dagegen in kaltem und heißem Wasser.

Ihre Bildung veranschaulicht folgende Gleichung:

$$C_6H_4OCH_3CHO + 2C_9H_9N = C_{26}H_{24}N_2O + H_2O.$$

Wie schon Emil Fischer[1]) zeigte, treten stets 2 Mol. α-Methyl-Indol mit 1 Mol. Aldehyd zusammen.

E. Fischer hat auch den Nachweis geführt, daß die Wasserstoffatome der Methingruppen beider Indolringe sich mit dem Sauerstoff der Aldehydgruppe vereinigen, sodaß obigem Körper höchstwahrscheinlich folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben ist:



o-Methoxy-Benzyliden-α-Methyl-Indol.

$C_{26}H_{24}N_2O$.

(Mol. Gew.: = 380.)

0,1645 gr Substanz ergaben:
0,4951 gr CO_2
0,09623 gr H_2O
0,1983 gr Substanz lieferten
12,85 ccm N bei 16° und 754 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 82,10.	82,00.
H % = 6,31.	6,52.
N % = 7,36.	7,60.

[1]) Ann. 242, 373.

Durch oxydierende Mittel wird die Verbindung leicht angegriffen. Kocht man z. B. ihre Lösung in Eisessig mit Eisenchlorid, so nimmt dieselbe sofort eine fuchsinrote Färbung an, wahrscheinlich unter Bildung eines Homologen des von E. Fischer[1]) dargestellten Dimethylrosindols.

Aus ähnlichen Gründen war es mir leider nicht möglich, Salze dieser Base zu erhalten, da schon beim Versuche des Lösens in Säuren oder beim Zusatz von Platinchlorid Zersetzung des sonst immerhin beständigen Körpers eintritt.

[1]) Ber. 20, 815. (1887.)

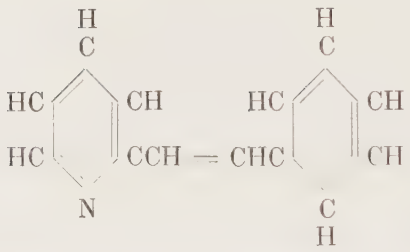
II.

Darstellung des α-Stilbazols und Diphenyl-Pyridyl-Trimethylens.

Das α-Stilbazol ist zum ersten Male von Baurath[1]) durch 8 — 10 stündiges Erhitzen molekularer Mengen α-Picolin und Benzaldehyd mit wenig Chlorzink im Einschmelzrohr auf 220—225° erhalten worden. Letzterer löste das Reaktionsprodukt zur Reingewinnung in verdünnter Salzsäure, destillierte mit Wasserdampf über und zerlegte das salzsaure Salz schließlich mit Natronlauge.

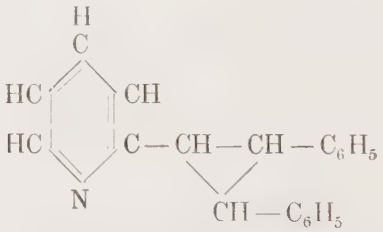
Auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Ladenburg vereinfachte ich diese Methode, indem ich das Reaktionsprodukt zur Entfernung des überschüssigen α-Picolins resp. Benzaldehyds auf dem Saugtrichter wiederholt mit warmem Wasser auswusch und in der Filterpresse mehrmals (zwischen Fließpapier) abpreßte. Alsdann wurde es kurze Zeit am Rückflußkühler mit Alkohol und Tierkohle gekocht, abfiltriert und die heiße Lösung mit Wasser versetzt, worauf sich die Base als weißer, flockiger Niederschlag abschied, der nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des α-Stilbazols 90—91° zeigte, das seiner Bildung entsprechend, folgende Konstitution besitzt:

[1]) Ber. 21, 828.



Ein beim Versetzen der heißen alkoholischen Lösung mit Wasser sich abscheidender, schwer löslicher, gelber Rückstand wurde zur Gewinnung der letzten Reste der Base obigem Prozeß noch zwei Mal unterworfen, wobei schließlich beobachtet wurde, daß eine in feinen, weißen Nadeln krystallisierende Verbindung sich abschied, die für sich abfiltriert, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Benzol den Schmelzpunkt 164° zeigte, sich (hierin) also mit dem von Ladenburg und Bach[1]) aufgefundenen Nebenprodukt bei der α-Stilbazol Darstellung identisch erwies.

Da dieser Körper kein Brom addiert, und mit Rücksicht der bei der Analyse erhaltenen Prozentzahlen schrieb ihm Ladenburg folgende Konstitution zu:



Diphenyl—Pyridyl—Trimethylen.

Bei ganz langsamer Krystallisation aus der prachtvoll violettfluoreszierenden Lösung der Base in absolutem Alkohol erhielt ich schöne, fächerförmig zusammengesetzte farblose Nadeln von $2^1/_2$—3 cm Länge.

[1]) Ber. 35, 118.

Ladenburg gibt an, daß die Ausbeute an dieser Base sich vergrößert bei Gegenwart einer größeren Menge von Zinkchlorid, was mich veranlaßte, ihre Bildung dadurch zu erklären, daß drei Moleküle Benzaldehyd auf zwei Moleküle α-Picolin einwirken unter Abspaltung der doppelten Menge Wasser.

$$3\,C_6\,H_5\,C\,H\,O + 2\,C_5\,H_4\,C\,H_3\,N =$$
$$C_{13}\,H_{11}\,N + C_{20}\,H_{17}\,N + 2\,H_2\,O + O.$$

Zur weiteren Charakterisierung dieser Verbindung stellte ich noch einige ihrer Salze dar.

Da die Base selbst in konzentrierter Salzsäure unlöslich ist, stellte ich das salzsaure Salz nach Ladenburg durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff-Gas in ihre Benzollösung dar.

Der gelbe, krystallinische Niederschlag wurde zur Weiterverarbeitung mit Alkoholäther ausgewaschen und aus heißem Alkohol in schönen gelben Nadeln erhalten, die sich im Kapillarrohr bei 180° bräunten, jedoch bei 225° erst definitiv geschmolzen waren.

Das Platindoppelsalz.

$$(C_{20}\,H_{17}\,N\,H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4.$$
(Mol. Gew.: = 951,5.)

Das Platindoppelsalz wird als krystallinischer, rotgelber Niederschlag erhalten, wenn man zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid hinzufügt.

Da es in sämtlichen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde es nach dem Auswaschen mit Alkoholäther bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die Substanz beginnt bei 250° sich zu zersetzen.

Analyse:

0,1600 gr Substanz ergaben:
0,2943 gr CO_2
0,0575 gr H_2O

0,2063 gr Substanz ergaben nach dem Glühen:
0,0410 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 50,40.	50,17.
H % = 3,71.	3,99.
Pt % = 19,93.	19,82.

Das Golddoppelsalz.

$(C_{20} H_{17} N H Cl) Au Cl_3$.

(Mol.-Gew.: = 611,2.)

Dasselbe wird analog dem Platindoppelsalz als feinkörniger, gelber Niederschlag erhalten, der unlöslich in heißem Wasser, Alkohol und konzentrierter Salzsäure ist.

Schmelzpunkt: 202° unter vorheriger Bräunung.

Analyse: Goldbestimmung:

0,1110 gr Substanz lieferten nach dem Glühen:
0,0357 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
32,25.	32,16.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{20} H_{17} N H Cl)_2 Hg Cl_2$.

(Mol. Gew.: = 886,2.)

Das Quecksilberdoppelsalz fällt als gelber voluminöser Niederschlag aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes beim Zusatz von Quecksilberchloridlösung aus.

Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt: 225—226°.

Analyse:

0,2131 gr Substanz ergaben:
0,4219 gr CO_2
0,0799 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 54,16.	53,99.
H % = 4,06.	4,12.

Bromwasserstoffsaures Salz.

$C_{20} H_{17} N H Br.$
(Mol. Gew.: = 351,9.)

Dasselbe krystallisiert aus der heißen alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes beim Zusatz einer entsprechenden Menge Bromwasserstoffsäure in kleinen grüngelben Nädelchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 230° schmelzen.

Es ist (im Gegensatz zur Base) in Alkohol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Analyse:

0,1290 gr Substanz ergaben:
0,3214 gr CO_2
0,0614 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 68,18.	67,94.
H % = 5,11.	5,29.

Das Pikrat.

$(C_{20}\,H_{17}\,N)\,C_6\,H_2\,(NO_2)_3\,O\,H.$

(Mol. Gew.: = 500.)

Die Base wurde in heißem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung reiner Pikrinsäure (Schmelzpunkt 122°) versetzt. Beim Erkalten krystallisierte das Pikrat in kleinen, gelben Nadeln aus.

In Wasser und Äther ist das Salz unlöslich, in den meisten übrigen Lösungsmitteln nur schwer löslich.

Schmelzpunkt: 245° unter Zersetzung.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,1538 gr Substanz lieferten 15 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 11,2.	11,04.

Reduktionsversuch des Diphenyl-Pyridyl-Trimethylens mittels Natrium und Alkohol.

8 gr reine Base wurden nach Ladenburg's Methode der Reduktion mittels Natrium und absol. Alkohol unterworfen.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols schieden sich neben unveränderter Base an der Oberfläche der Flüssigkeit nur wenige Tropfen eines rotbraunen Öles ab, die mit Äther aufgenommen werden konnten.

Nach mehrtägigem Trocknen der ätherischen Lösung über geschmolzenem Kali und dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein dunkles, dickflüssiges Öl, dessen Geruch lebhaft an Honigkuchen erinnerte, das aber selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallisierte (noch durch Krystallisation aus Alkohol rein zu bekommen war).

Auch mein Bestreben, den Körper durch gut krystallisierende Salze (Pt und Hg = Doppelsalz) zu kennzeichnen, mißglückte.

Ich erhielt nur schmierige, schwarz-braune Massen die sich nicht reinigen ließen.

Wahrscheinlich lag hier ein Zersetzungsprodukt obiger Base vor.

Darstellung des α-Stilbazolins aus α-Stilbazol nach Ladenburg's Reduktionsmethode.

Auch bei der Reduktion des α-Stilbazols zu dem um 8 H-Atome reicheren α-Stilbazolin wurde eine von Ladenburg vorgeschlagene, vereinfachte Methode angewandt, die es ermöglicht, ohne durch das Nitrosamin hindurchzugehen,[1]) doch ca. 80 % Ausbeute an reiner Base zu erlangen.

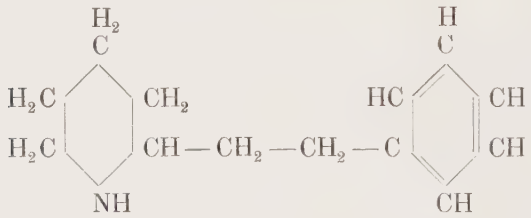
20 gr α-Stilbazol wurden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und die siedendheiße Lösung mittels eines mit einem Hahn verschließbaren Tropftrichters in einen mit 70 gr fein geschnittenem, metallischem Natrium versehenen, absolut trockenen Rundkolben zugelassen. Letzterer stand durch ein seitlich angebrachtes Ansatzrohr mit einem langen Liebig'schen Kühler in Verbindung, der es mil Hilfe des Regulierhahnes ermöglichte, die Reaktion in einem recht lebhaften Gange zu erhalten. Zur vollständigen Lösung des Natriums mußten nach und nach noch ca. 700 ccm Alkohol zugelassen werden.

Dann erst wurde das sich gebildete Natriumalkoholat durch ein gleiches Volumen Wasser zerlegt und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Eine an der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidende dunkle Ölschicht bildete die noch durch Kohlenwasserstoffe verunreinigte

[1]) Baurath, Ber. 21, 823.

Base. Sie wurde durch zweimaliges Ausschütteln im Scheidetrichter mit Äther extrahiert und darauf zur weiteren Reinigung dem Äther mit verdünnter Salzsäure wieder entzogen, die salzsaure Lösung wurde dann wieder alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base von neuem mit Äther isoliert.

Nach dem Trocknen der Lösung mit Kali und dem Abdunsten des Äthers wurde die Base der fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck unterworfen, bis sie den gewünschten Siedepunkt von 179—180° bei gewöhnlichem Druck zeigte.



Da Baurath[1]) von den Salzen dieser Base nur das Gold- und Platindoppelsalz untersucht hatte, hielt ich es der Mühe für wert, noch einige neue Derivate dieses in vieler Beziehung typisch gewordenen und deshalb interessanten Pyridinabkömmlings einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Das salzsaure Salz.

$C_{13}H_{19}NHCl.$
(Mol. Gew.: = 225,5.)

Um das salzsaure Salz rein zu erhalten, wurde seine Lösung stark mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Äthers

[1]) Ber. 21, 823.

mittels Scheidetrichters und dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade resultierte ein dicker Krystallbrei, der in der Kälte zu einer grauen Masse erstarrte. Diese wurde in siedendem Aceton gelöst und die filtrierte Lösung in Eis gestellt. Nach einigen Stunden krystallisierte das Salz in farblosen Krystallen aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 150° schmolzen.

Die Reinheit des Salzes wurde durch folgende Zahlen bewiesen:

Cl Bestimmung:

0,2736 gr Substanz ergaben:
0,1734 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
% = 15,71.	15,69.

Das Platin- und Golddoppelsalz

stimmten in allen ihren Eigenschaften mit den von Baurath angegebenen überein und wurden deshalb nicht näher untersucht.

Das bromwasserstoffsaure Salz.

$C_{13}H_{19}NHBr.$

(Mol. Gew.: = 269,9.)

Beim Hinzufügen einer entsprechenden Menge reiner Bromwasserstoffsäure zur Base trat sofort beträchtliche Erwärmung und Nebelbildung ein. Nach kurzer Zeit erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer festen Krystallmasse, welche in heißem Aceton gelöst wurde. Beim Erkalten krystallisierte das Salz als silberweißer Niederschlag von faserig krystallinischer Struktur aus.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Benzol schmolz das Salz zwischen 174 und 175°. Es ist in viel heißem Wasser, Alkohol und Benzol löslich, unlöslich in Äther und Ligroin.

Analyse:

0,1390 gr Substanz ergaben:
0,2935 gr CO_2
0,0953 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 57,83.	57,58.
H % = 7,41.	7,62.

Das jodwasserstoffsaure Salz.

$C_{13}H_{19}NHJ$.
(Mol. Gew.: = 316,8.)

Dasselbe wurde aus der ätherischen Lösung der reinen Base mit reiner Jodwasserstoffsäure als weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten.

Es konnte aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden und war nach dem Waschen mit Äther analysenrein.

Schmelzpunkt: 169°.

Es stimmt in seinen übrigen Eigenschaften mit dem bromwasserstoffsauren Salz überein.

Analyse:

0,1438 gr Substanz ergaben:
0,2589 gr CO_2
0,0791 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 49,20.	49,10.
H % = 6,30.	6,11.

Das salpetersaure Salz.

$C_{13}H_{19}NHNO_3$.
(Mol. Gew.: = 252.)

Beim Versetzen der reinen Base mit verdünnter Salpetersäure trat sofort Erwärmung ein und das salpeter-

saure Salz schied sich als weißer, krystallinischer Niederschlag aus.

Dasselbe wurde aus heißem Aceton umkrystallisiert, analysenrein erhalten. Es zersetzt sich beim längeren Liegen an der Luft unter Braunfärbung.

Schmelzpunkt: 125°.

Analyse:

0,1580 gr Substanz lieferten:
0,3591 gr CO_2
0,1138 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 61,90.	62,00.
H % = 7,93.	8,05.

Das schwefelsaure und Quecksilberdoppelsalz

fielen als Öle aus, die trotz längeren Stehens nicht fest erhalten werden konnten.

Lebenslauf.

Ich, Paul Richard Mertsching, evangelischer Konfession, wurde am 1. März 1879 als Sohn des Hotelbesitzers Christian Mertsching und dessen Ehefrau Anna, geb. Lucas, zu Hoyerswerda O./L. geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in der Stadtschule meiner Vaterstadt. Hierauf absolvierte ich die Realschule zu Bautzen i./S. und trat dann in die Obersekunda der Oberrealschule zu Breslau ein. Das Abiturientenexamen bestand ich Ostern 1900 auf der Luisenstädtischen Oberrealschule zu Berlin. Vom 1. April 1900 bis zum 1. April 1901 genügte ich meiner Militärpflicht beim 4. Niederschlesischen Infanterie-Regiment No. 51 zu Breslau. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften insbesondere dem der Chemie an der Breslauer Universität. Im Sommersemester 1902 studierte ich in Tübingen und kehrte dann wieder nach Breslau zurück, wo ich am 29. Mai 1903 das Verbandsexamen und am 10. Mai 1905 das Examen rigorosum bestand. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, v. Bülow, Frech, Freudenthal, Herz, Hintze, Hüfner, Koken, Küster, Ladenburg, O. E. Meyer, Schaefer, Scholtz, v. Sigwart.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

I. Die sterischen Betrachtungen der Fumar- und Maleïnsäure bezw. analoger Verbindungen beweisen die Notwendigkeit der in jüngster Zeit gelegentlich bezweifelten doppelten Bindung zwischen Kohlenstoffatomen.

II. Es ist bisher nicht gelungen, Gase durch bloße Temperaturerhöhung zum Leuchten zu bringen.

III. Für die Erzlagerstätten des Oberschlesischen Muschelkalkes ist eine epigenetische Entstehungsweise die wahrscheinlichere. Die Frage, ob die erzbeladenen Lösungen von unten aufgedrungen sind, oder ob die Infiltration von oben erfolgte, ist noch nicht endgültig wissenschaftlich entschieden.